

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221266

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int.Cl. C04B 24/26  
 C04B 24/04  
 C04B 24/32  
 C04B 28/02  
 C08F216/18  
 C08F220/02

(21)Application number : 2002-020822 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2002 (72)Inventor : YAMASHITA AKIHIKO  
 TANAKA HIROMICHI  
 UNO TORU  
 ONDA YOSHIYUKI

## (54) CEMENT ADMIXTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a cement admixture comprising a polycarboxylic acid-based polymer, attaining excellent fluidity retention, providing excellent kneading property of mortar or concrete, and also providing less hardening retardation property.

**SOLUTION:** This cement admixture includes, as an essential component, a copolymer (A) having, as essential structural units, a unit (I) derived from (a) an unsaturated (poly)alkylene glycol ether-based monomer expressed by the general formula:  $Y_1O(R_1O)_mR_2$ , a unit (II) derived from (b) an unsaturated polyalkylene glycol ether-based monomer expressed by the general formula:  $Y_2O(R_3O)_nR_4$ , and a unit (III) derived from (c) an unsaturated monocarboxylic acid-based monomer. In this case, each of the structural units (I), (II) and (III) occupies 1 wt.% or more of the whole structural unit, and the sum of the units (I) and (II) occupies 50 mol% or less of the whole unit.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

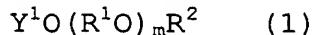
[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

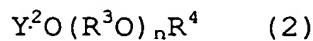
2003-221266

[Claims]

[Claim 1] A cement admixture comprising, as an essential component, a copolymer (A) comprising a constituent unit (I) derived from an unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the following formula (1):



(wherein  $Y^1$  represents an alkenyl group containing 2 to 4 carbon atoms;  $R^1O$  is the same or different and represents an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and 50 mole% or more of the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups;  $m$  represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 1 to 100; and  $R^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group containing 1 to 30 carbon atoms), a constituent unit (II) derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (b) represented by the following formula (2):



(wherein  $Y^2$  represents an alkenyl group containing 2 to 4 carbon atoms;  $R^3O$  is the same or different and represents an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and 50 mole% or more in the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups;  $n$  represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 11 to 300, and  $n-m \geq 10$ ;  $R^4$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group containing 1 to 30 carbon atoms), and a constituent unit (III) derived from an unsaturated monocarboxylic acid monomer (c) as essential constituent units,

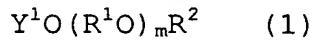
wherein the constituent units (I), (II) and (III) each accounts for 1% by weight or more in the whole constituent units, and the total ratio of the constituent unit (I) and constituent unit (II) is 50 mole% or less in the whole constituent units.

[Claim 2] A cement admixture comprising a copolymer (B) and copolymer (C) mentioned below as essential components in the ratio (% by weight) of 1 to 99/99 to 1,

35 wherein the copolymer (B) comprises a constituent unit

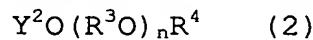
**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(I) derived from an unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the following formula (1):



(wherein  $Y^1$  represents an alkenyl group containing 2 to 4 carbon atoms;  $R^1O$  is the same or different and represents an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and 50 mole% or more of the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups;  $m$  represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 1 to 100; and  $R^2$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group containing 1 to 30 carbon atoms), and the constituent unit (III) derived from the unsaturated monocarboxylic acid monomer (c) as essential constituent units, the constituent unit (I) and constituent unit (III) each accounts for 1% by weight or more in the whole constituent units and the ratio of the constituent unit (I) is 50 mole% or less in the whole constituent units, and

the copolymer (C) comprises a constituent unit (II) derived from an unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (b) represented by the following formula (2):



(wherein  $Y^2$  represents an alkenyl group containing 2 to 4 carbon atoms;  $R^3O$  is the same or different and represents an oxyalkylene group containing 2 to 18 carbon atoms, and 50 mole% or more in the whole oxyalkylene groups are oxyethylene groups;  $n$  represents the average molar number of addition of the oxyalkylene group and is a number of 11 to 300, and  $n-m \geq 10$ ; and  $R^4$  represents a hydrogen atom or a hydrocarbon group containing 1 to 30 carbon atoms), and the constituent unit (III) derived from the unsaturated monocarboxylic acid monomer (c) as essential constituent units,

wherein the constituent unit (I) and constituent unit (III) each accounts for 1% by weight or more in the whole constituent units, and the ratio of the constituent unit (II) is 50 mole% or less in the whole constituent units.

[Claim 3] The cement admixture according to Claim 1, further

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

comprising the unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the above formula (1) and the unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (b) represented by the above formula (2) as essential components,

5 wherein the total amount of the monomer (a) and monomer (b) is 1 to 100 % by weight relative to the above copolymer (A).

[Claim 4] The cement admixture according to Claim 2, further comprising the unsaturated (poly)alkylene glycol ether monomer (a) represented by the above formula (1) and the unsaturated polyalkylene glycol ether monomer (b) represented by the above formula (2) as essential components,

wherein the total amount of the monomer (a) and monomer (b) is 1 to 100 % by weight relative to the total amount of the above copolymer (B) and copolymer (C).

15 [Claim 5] The cement admixture according to Claim 1 or 3, further comprising 1 to 50% by weight of water-soluble polyalkylene glycol (D) relative to the above copolymer (A).

[Claim 6] The cement admixture according to Claim 2 or 4, further comprising 1 to 50% by weight of water-soluble polyalkylene glycol (D) relative to the total amount of the above copolymer (B) and copolymer (C).

[Claim 7] A cement composition comprising the cement admixture according to any of Claims 1 to 6, cement and water as essential components.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221266

(P 2003-221266 A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) Int. Cl.

C04B 24/26

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C04B 24/26

B 4G012

E 4J100

24/04

24/04

24/32

24/32

28/02

28/02

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全23頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-20822 (P 2002-20822)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(22) 出願日 平成14年1月30日 (2002.1.30)

(72) 発明者 山下 明彦

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 田中 宏道

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 宇野 亨

神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式

会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セメント混和剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリカルボン酸系重合体にあって、優れた流動保持性を達成でき、かつ優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント混和剤を提供する。

【解決手段】 セメント混和剤は、下記一般式 (1) ;

$Y^1 O (R^1 O)^m R^2$   $\cdots$  (1)

で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の構成単位 (I) 、下記一般式

(2) ;

$Y^2 O (R^3 O)^n R^4$  (2)

で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 由来の構成単位 (II) 、及び不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) 由来の構成単位 (III) を必須の構成単位として有し、かつ、構成単位 (I) 、構成単位 (II) 、及び構成単位 (III) が各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位 (I) と構成単位 (II) との占める割合の合計が全構成単位中の50モル%以下である共重合体 (A) を必須成分とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1) ;

$$Y^1 O (R^1 O) m R^2 \quad (1)$$

(式中、 $Y^1$  は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 $R^1 O$  は、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 $m$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100の数を表す。 $R^2$  は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。) で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a) 由來の構成単位(I)、下記一般式(2)；

$$Y^2 O (R^3 O) n R^4 \quad (2)$$

(式中、 $Y^2$  は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 $R^3 O$  は、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 $n$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、11～300の数を表し、 $n-m \geq 10$  である。 $R^4$  は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b) 由來の構成単位(I I)、及び不飽和モノカルボン酸系単量体(c) 由來の構成単位(I I I)を必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)、構成単位(I I)、及び構成単位(I I I)が各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)と構成単位(I I)との占める割合の合計が全構成単位中の50モル%以下である共重合体(A)を必須成分とすることを特徴とするセメント混和剤。

【請求項2】 下記の共重合体(B)と下記の共重合体(C)とを1～99/99～1の比率(重量%)で必須成分として含むセメント混和剤であって、該共重合体(B)は、下記一般式(1)；

$$Y^1 O (R^1 O) m R^2 \quad (1)$$

(式中、 $Y^1$  は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 $R^1 O$  は、同一若しくは異なって、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。 $m$  は、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100の数を表す。 $R^2$  は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。) で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a) 由來の構成単位(I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(c) 由來の構成単位(I I I)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I I)と構成単位(I I I)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下である共重合体(C)は、下記一般式(2)；

$$Y^2 O (R^3 O) n R^4 \quad (2)$$

(式中、 $Y^2$  は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。) で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(b) 由來の構成単位(I I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(c) 由來の構成単位(I I I)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I I)と構成単位(I I I)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であることを特徴とするセメント混和剤。

【請求項3】 さらに上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)とを必須成分として含み、かつ、単量体(a)と単量体(b)との合計量が上記共重合体(A)に対して1～100重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のセメント混和剤。

【請求項4】 さらに上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)とを必須成分として含み、かつ、単量体(a)と単量体(b)との合計量が上記共重合体(B)と上記共重合体(C)との合計量に対して1～100重量%であることを特徴とする、請求項2に記載のセメント混和剤。

【請求項5】 上記共重合体(A)に対して1～50重量%の水溶性ポリアルキレングリコール(D)をも含有することを特徴とする、請求項1又は3に記載のセメント混和剤。

【請求項6】 上記共重合体(B)と上記共重合体(C)との合計量に対して1～50重量%の水溶性ポリアルキレングリコール(D)をも含有することを特徴とする、請求項2又は4に記載のセメント混和剤。

【請求項7】 請求項1から6のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことを特徴とする、セメント組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はセメント混和剤に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物の流動保持性に優れ、かつ優れたモルタルの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント混和剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 セメントに水を添加したセメントペースト

トや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、さらに粗骨材である小石を混合したコンクリートは、各種構造材等に大量に使用されている。そして昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。従来から、単位水量を低減するために各種のセメント分散剤の使用が提案されている。

【0003】各種セメント分散剤のうち、特にポリカルボン酸系のセメント分散剤は、ナフタレン系など他のセメント分散剤に比べて高い分散性能を発揮する点で有利であり、例えば、特開昭57-118058号公報、特開平9-142905号公報等には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体とを特定の比率で用いて導かれる共重合体を含むセメント分散剤が提案されており、特開平5-43288号公報には、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体と無水マレイン酸との共重合体とリグニンスルホン酸とを含むセメント分散剤組成物が提案されているが、これらのセメント分散剤あるいはセメント分散剤組成物においては、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル系単量体とマレイン酸系単量体との共重合性が低い等の理由から、分散性能が満足できるレベルのものではなかった。

【0004】一方、上記分散剤より分散性能が優れたセメント分散剤として、例えば、特開平10-236858号公報には、上記アリルエーテル系単量体とは異なる構造を有する特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体とマレイン酸系単量体との共重合体が提案されているが、これらのオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸系分散剤においても、流動保持性が不足していて、経時によるセメント組成物の流動性の低下を十分に抑えきれない場合があるのが現状である。

【0005】一方、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物は、土木、建築、コンクリート2次製品などの分野に使用するため、一度の使用量が非常に多く、製造時における混練時間が生産性に非常に大きな影響を与える。混練に要する時間が長くかかると、一日の生産回数が少なくなるだけでなく、ミキサーにかかる負担も大きくなつて1バッチあたりの練り量を少なくする必要があるために生産量が低下したり、ミキサーの磨耗が著しくなる等の不具合が生じる。

【0006】さらに、ポリカルボン酸系セメント分散剤には、硬化遅延性が大きいという問題があり、特に、所定の流動性を得るために必要な分散剤の添加量が多くなる高強度領域においては、硬化遅延性が著しく大きくなり、コンクリート打設面の仕上げ工程や型枠の脱型が大幅に遅れ、コンクリート製品の生産性が低下したり、工期が長期化するという問題がある。

【0007】

【本発明が解決しようとする課題】以上の様に、従来のセメント分散剤の問題点は、流動保持性が不足している点、モルタル及びコンクリートの混練時間の短縮がまだ不十分である点、及び硬化遅延性が大きい点にある。従って、本発明の目的は、優れた流動保持性を達成でき、かつ優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいセメント混和剤を提供することにある。

#### 【0008】

10 【課題を解決するための手段】従来より、オキシアルキレン基を側鎖に有するポリカルボン酸系分散剤の1種である、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和カルボン酸系単量体との共重合体が、減水性能に秀でることは良く知られている。本発明者らは、不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体のアルケニル基の種類及びオキシアルキレン基の鎖長と不飽和カルボン酸系単量体の種類とに着目し、鋭意検討した結果、短鎖と長鎖の複数の特定の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを組み合わせた共重合体を必須成分として含むセメント混和剤を用いるか、あるいは、鎖長の短いオキシアルキレン基を有する特定の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを含む単量体成分を重合して得られる共重合体と、鎖長の長いオキシアルキレン基を有する特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを含む単量体成分を重合して得られる共重合体との2種類の共重合体を必須成分として含むセメント混和剤を用いることにより、本発明の諸目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記1)～7)に示す構成からなる。

【0010】1) 下記一般式(1)；



(式中、 $Y^1$ は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 $R^1 O$ は、同一若しくは異なつて、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。

40 mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1～100の数を表す。 $R^2$ は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基を表す。)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由來の構成単位(I)、下記一般式(2)；

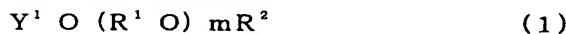


(式中、 $Y^2$ は、炭素原子数2～4のアルケニル基を表す。 $R^3 O$ は、同一若しくは異なつて、炭素原子数2～18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。

50 nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1

1~300の数を表し、 $n-m \geq 10$ である。R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)由来の構成単位(I I)、及び不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(I I I)を必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)、構成単位(I I)、及び構成単位(I I I)が各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)と構成単位(I I)との占める割合の合計が全構成単位中の50モル%以下である共重合体(A)を必須成分とすることを特徴とするセメント混和剤。

【0011】2) 下記の共重合体(B)と下記の共重合体(C)とを1~99/99~1の比率(重量%)で必須成分として含むセメント混和剤であって、該共重合体(B)は、下記一般式(1);



(式中、Y<sup>1</sup>は、炭素原子数2~4のアルケニル基を表す。R<sup>1</sup>Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~100の数を表す。R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(I I I)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)と構成単位(I I I)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であり、該共重合体(C)は、下記一般式(2);



(式中、Y<sup>2</sup>は、炭素原子数2~4のアルケニル基を表す。R<sup>3</sup>Oは、同一若しくは異なって、炭素原子数2~18のオキシアルキレン基を表し、かつ全オキシアルキレン基中の50モル%以上はオキシエチレン基である。nは、オキシアルキレン基の平均付加モル数であり、1~300の数を表し、 $n-m \geq 10$ である。R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素原子数1~30の炭化水素基を表す。)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)由来の構成単位(I I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(I I I)とを必須の構成単位として有し、かつ、構成単位(I)と構成単位(I I I)とが各々全構成単位中の1重量%以上を占め、構成単位(I I)の占める割合が全構成単位中の50モル%以下であることを特徴とするセメント混和剤。

【0012】3) さらに上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)とを必須成分と

して含み、かつ、単量体(a)と単量体(b)との合計量が上記共重合体(A)に対して1~100重量%であることを特徴とする、上記1)に記載のセメント混和剤。

【0013】4) さらに上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)とを必須成分として含み、かつ、単量体(a)と単量体(b)との合計量が上記共重合体(B)と上記共重合体(C)との合計量に対して1~100重量%であることを特徴とする、上記2)に記載のセメント混和剤。

【0014】5) 上記共重合体(A)に対して1~50重量%の水溶性ポリアルキレングリコール(D)をも含有することを特徴とする、上記1)又は3)に記載のセメント混和剤。

【0015】6) 上記共重合体(B)と上記共重合体(C)との合計量に対して1~50重量%の水溶性ポリアルキレングリコール(D)をも含有することを特徴とする、上記2)又は4)に記載のセメント混和剤。

【0016】7) 上記1)から6)のいずれかに記載のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含むことを特徴とする、セメント組成物。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明による第1のセメント混和剤は、短鎖と長鎖の複数の特定の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを組み合わせた共重合体(A)を必須成分として含むセメント混和剤であり、本発明による第2の

セメント混和剤は、鎖長の短いオキシアルキレン基を有する特定の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを含む単量体成分を重合して得られる共重合体(B)と、鎖長の長いオキシアルキレン基を有する特定の不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と不飽和モノカルボン酸系単量体とを含む単量体成分を重合して得られる共重合体(C)との2種類の共重合体を1~99/99~1の比率(重量%)で必須成分として含むセメント混和剤である。

【0018】上記共重合体(A)は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)、上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)由来の構成単位(I I)、及び不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(I I I)を必須の構成単位として有する重合体である。又、

上記共重合体(B)は、上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)由来の構成単位(I)と不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来の構成単位(I I I)とを必須の構成

単位として有する重合体であり、上記共重合体 (C) は、上記一般式 (2) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 由来の構成単位 (I I I) と不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) 由来の構成単位 (I I I) とを必須の構成単位として有する重合体である。尚、共重合体 (A) 、共重合体 (B) 及び共重合体 (C) は、それぞれ後述の単量体 (d) 由来の構成単位 (I V) を有してもよい。これらの構造単位はそれぞれ 1 種であってもよく、2 種以上であってもよい。

【0019】上記共重合体 (A) において、構成単位 (I) 、構成単位 (I I) 、及び構成単位 (I I I) が各々全構成単位中の 1 重量%以上を占め、構成単位 (I) と構成単位 (I I) との占める割合の合計が全構成単位中の 50 モル%以下であることが重要である。上記構成単位 (I) の割合が 1 重量%未満では、共重合体 (A) 中に存在する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の短鎖のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、上記構成単位 (I I) の割合が 1 重量%未満では、共重合体 (A) 中に存在する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 由来の長鎖のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、上記構成単位 (I I I) の割合が 1 重量%未満では、共重合体 (A) 中に存在する不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) 由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、充分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位 (I) と構成単位 (I I) との占める割合の合計は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) の重合性が低いことから、分散性の高い共重合体 (A) を高収率で得るために、全構成単位中の 50 モル%以下であることが重要である。さらに、分散性の高い共重合体 (A) をより高収率で得るために、構成単位 (I I I) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでなることが好ましい。

【0020】尚、構成単位 (I) の占める割合としては、2 重量%以上が好ましく、3 重量%以上がより好ましく、4 重量%以上がさらに好ましく、5 重量%以上が最も好ましい。一方、構成単位 (I I) の占める割合としては、5 重量%以上が好ましく、10 重量%以上がより好ましく、15 重量%以上がさらに好ましく、20 重量%以上がとりわけ好ましく、30 重量%以上が最も好ましい。又、共重合体 (A) における構成単位 (I) 、構成単位 (I I) 、及び構成単位 (I I I) の合計の比率 (重量%) としては、共重合体 (A) 全体の 50 ~ 100 重量%が好ましく、60 ~ 100 重量%がより好ましく、70 ~ 100 重量%がさらに好ましい。

【0021】共重合体 (A) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 1 ~ 98 / 1 ~ 98 /

1 ~ 98 / 0 ~ 70 (重量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 2 ~ 94 / 5 ~ 97 / 1 ~ 50 / 0 ~ 50 (重量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 3 ~ 88 / 10 ~ 95 / 2 ~ 45 / 0 ~ 40 (重量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 4 ~ 82 / 15 ~ 93 / 3 ~ 40 / 0 ~ 30 (重量%) の範囲がさらに好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 5 ~ 77 / 20 ~ 92 / 3 ~ 35 / 0 ~ 30 (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (I I) / 構成単位 (I I I) / 構成単位 (I V) = 5 ~ 66 / 30 ~ 91 / 4 ~ 30 / 0 ~ 30 (重量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (I) 、構成単位 (I I) 、構成単位 (I I I) 及び構成単位 (I V) の合計は 100 重量%である。)。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためにには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

【0022】上記共重合体 (B) においては、構成単位 (I) と構成単位 (I I I) とが各々全構成単位中の 1 重量%以上を占め、構成単位 (I) の占める割合が全構成単位中の 50 モル%以下であることが重要であり、上記共重合体 (C) においては構成単位 (I I) と構成単位 (I I I) とが各々全構成単位中の 1 重量%以上を占め、構成単位 (I I) の占める割合が全構成単位中の 50 モル%以下であることが重要である。

【0023】上記共重合体 (B) において、構成単位 (I) の割合が 1 重量%未満では、共重合体 (B) 中に存在する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 由来の短鎖のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、構成単位 (I I I) の割合が 1 重量%未満では、共重合体 (B) 中に存在する不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) 由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、充分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位 (I) の占める割合は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) の重合性が低いことから、分散性の高い共重合体 (B) を高収率で得るために、全構成単位中の 50 モル%以下であることが重要である。さらに、分散性の高い共重合体 (B) をより高収率で得るために、構成単位 (I I I) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでなることが好ましい。尚、共重合体 (B) において、構成単位 (I) の占める割合としては、5 重量%以上が好ましく、10 重量%以上がより好ましく、15 重量%以上がさらに好ましく、20 重量%以上がとりわけ好ましく、30 重量%以上が最も好ましい。又、共重合体 (B) における構成単位 (I) 、構成単位 (I I) 、及び構成単位 (I I I) の合計の比率 (重量%) としては、共重合体 (B) 全体の 50 ~ 100 重量%が好ましく、60 ~ 100 重量%がより好ましく、70 ~ 100 重量%がさらに好ましく、80 ~ 100 重量%がまた好ましく、90 ~ 100 重量%がとりわけ好ましく、40 重量%以上が最も好ましい。又、共重合体 (B) における構成単位 (I) と構成単位 (I I I) との合計の比率 (重量%)

%) としては、共重合体 (B) 全体の 50~100 重量% が好ましく、60~100 重量% がより好ましく、70~100 重量% がさらに好ましい。

【0024】上記共重合体 (B) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 1~99/1~99/0~70 (重量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 5~99/1~70/0~50 (重量%) の範囲が好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 10~98/2~60/0~50 (重量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 20~97/3~50/0~40 (重量%) の範囲がさらに好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 30~97/3~45/0~35 (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 40~96/4~40/0~30 (重量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (I)、構成単位 (III) 及び構成単位 (IV) の合計は 100 重量% である)。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためにには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

【0025】上記共重合体 (C) において、構成単位 (II) の割合が 1 重量% 未満では、共重合体 (C) 中に存在する不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 由来の長鎖のオキシアルキレン基の割合が少なすぎ、又、構成単位 (III) の割合が 1 重量% 未満では、共重合体 (C) 中に存在する不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) 由来のカルボキシル基の割合が少なすぎ、充分な分散性を発揮し得ないこととなる。一方、構成単位 (II) の占める割合は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) の重合性が低いことから、分散性の高い共重合体 (C) を高収率で得るために、全構成単位中の 50 モル% 以下であることが重要である。さらに、分散性の高い共重合体 (C) をより高収率で得るために、構成単位 (III) がアクリル酸 (塩) に由来する構造を少なくとも含んでなることが好ましい。尚、共重合体 (C) において、構成単位 (I) の占める割合としては、5 重量% 以上が好ましく、10 重量% 以上がより好ましく、15 重量% 以上がさらに好ましく、20 重量% 以上がさらにまた好ましく、30 重量% 以上がとりわけ好ましく、40 重量% 以上が最も好ましい。又、共重合体 (C) における構成単位 (I) と構成単位 (III) との合計の比率 (重量%) としては、共重合体 (C) 全体の 50~100 重量% が好ましく、60~100 重量% がより好ましく、70~100 重量% がさらに好ましい。

【0026】上記共重合体 (C) を構成する各構成単位の比率は、構成単位 (I) / 構成単位 (III) / 構

成単位 (IV) = 1~99/1~99/0~70 (重量%) の範囲が適当であるが、構成単位 (II) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 5~99/1~50/0~50 (重量%) の範囲が好ましく、構成単位 (II) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 10~98/2~45/0~45 (重量%) の範囲がより好ましく、構成単位 (II) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 20~97/3~40/0~40 (重量%) の範囲がさらに好ましく、構成単位 (II) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 30~97/3~35/0~35 (重量%) の範囲がとりわけ好ましく、構成単位 (II) / 構成単位 (III) / 構成単位 (IV) = 40~96/4~30/0~30 (重量%) の範囲が最も好ましい (但し、構成単位 (II)、構成単位 (III) 及び構成単位 (IV) の合計は 100 重量% である)。目的とする優れた性能のセメント混和剤を得るためにには、各構成単位の比率を上記の範囲内とするのが好ましい。

【0027】上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を表す一般式 (1) において、Y<sup>1</sup> で表されるアルケニル基、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を表す一般式 (2) において、Y<sup>2</sup> で表されるアルケニル基の炭素原子数は、2~4 が適当であるが、3~4 が好ましく、4 がより好ましい。具体的には、ビニル基、アリル基、メタリル基等が挙げられるが、アリル基又はメタリル基が好ましく、メタリル基がより好ましい。尚、アルケニル基 Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> の炭素原子数は同一であってもよく、異なっていてもよい。

【0028】上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を表す一般式 (1) において、R<sup>1</sup> O で表されるオキシアルキレン基、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を表す一般式 (2) において、R<sup>3</sup> O で表されるオキシアルキレン基の炭素原子数は、2~18 が適当であるが、2~8 が好ましく、2~4 がより好ましい。又、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ステレンオキシド等の中から選ばれる任意の 2 種類以上のアルキレンオキシド付加物については、ランダム付

加、ブロック付加、交互付加等のいずれの形態であってもよい。尚、親水性と疎水性とのバランス確保のため、オキシアルキレン基中にオキシエチレン基を必須成分として有することが好ましく、50 モル% 以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90 モル% 以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、95 モル% 以上がオキシエチレン基であることが最も好ましい。オキシアルキレン基中のオキシエチレン基の占める割合が低いほど、重合体の親水性が低下して分散性能が低下する傾向となる。

【0029】上記一般式 (1) におけるオキシアルキレ

ン基の平均付加モル数m、及び、上記一般式(2)におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数nの組み合わせとしては、mが1～100の数でnが11～300の数、かつn-m≥10となる組み合わせが適当であるが、nとmとの差が大きい方が分散性能等が向上するため、n-m≥15の範囲が好ましく、n-m≥20の範囲がより好ましく、n-m≥25の範囲がさらに好ましく、n-m≥30の範囲がとりわけ好ましい。尚、n-mの値は、mが大きくなる程、n-mの値を大きくすることが好ましいため、mが15以上の時にはn-m≥15の範囲であることが好ましく、mが20以上の時にはn-m≥20の範囲であることが好ましく、mが25以上の時にはn-m≥25の範囲であることが好ましく、mが30以上の時にはn-m≥30の範囲であることが好ましい。又、mの値としては、1～100の数が適当であるが、2～100の数が好ましく、2～80の数がより好ましく、3～60の数がさらに好ましく、5～50の数がとりわけ好ましく、5～40の数が最も好ましい。一方、nの値としては、11～300の数が適当であるが、この値が小さくなるに従い親水性が低下して分散性能が低下し、逆にこの値が大きくなるに従い反応性が低下して収率が低下するため、15～300の数が好ましく、20～300の数がより好ましく、30～250の数がさらに好ましく、40～200の数がとりわけ好ましく、50～200の数が最も好ましい。ここにおいて、mとnとの好ましい組み合わせの例としては、mが5～50の数でnが50～200の数の場合でかつn-m≥10である例を挙げることができる。さらに、構成単位(I)あるいは構成単位(II)のいずれかを2種類以上併用してもよく、1種類の構成単位(I)と2種類の構成単位(II)とを用いる場合のmとnとの組み合わせの具体例としては、mが1～20の数、nが20～50の数及び50～300の数の組み合わせ等が挙げられる。尚、平均付加モル数とは、単量体1モル中ににおいて付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

【0030】上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)を表す一般式(1)におけるR<sup>2</sup>、及び、上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)を表す一般式(2)におけるR<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～30の炭化水素基であればよく、該炭素原子数1～30の炭化水素基としては、例えば、炭素原子数1～30のアルキル基(脂肪族アルキル基又は脂環族アルキル基)、炭素原子数6～30のフェニル基、アルキルフェニル基、フェニルアルキル基、(アルキル)フェニル基で置換されたフェニル基、ナフチル基等のベンゼン環を有する芳香族基等が挙げられる。R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>においては、炭化水素基の炭素原子数が増大するに従って疎水性が大きくなり、分散性が低下するため、R<sup>2</sup>及び/又はR<sup>4</sup>が炭化水素基の場合の炭

素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4が特に好ましく、R<sup>2</sup>及び/又はR<sup>4</sup>が水素原子の場合がとりわけ好ましく、R<sup>2</sup>及びR<sup>4</sup>が水素原子の場合が最も好ましい。

【0031】上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)としては、例えば、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコールにアルキレンオキシドを付加して製造することができるが、具体的には、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)プロピレングリコール(メタ)アリルエーテル、(ポリ)エチレン(ポリ)ブチレングリコール(メタ)アリルエーテル等が挙げられる。本発明では、構成単位(I)を与える単量体(a)及び構成単位(II)を与える単量体(b)として、これらの1種を単独で使用できるほか、2種以上を併用することができる。

【0032】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)における構成単位(III)は、アクリル酸(塩)由來の構造を少なくとも含んでなることが好ましく、不飽和モノカルボン酸系単量体(c)としては、少なくともアクリル酸又はその塩を含むことが好ましい。アクリル酸又はその塩由來の構造を含むことにより、少量で優れた分散性を発揮することができる。尚、アクリル酸の塩としては、例えば、一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができる。又、構成単位(III)は、アクリル酸又はその塩由來の構造以外の構造を含んでいてもよく、アクリル酸又はその塩以外の不飽和モノカルボン酸系単量体(c)としては、例えば、メタクリル酸、クロトン酸、又はこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも特に、不飽和モノカルボン酸系単量体(c)として、アクリル酸(塩)のみを含む形態が好ましいが、アクリル酸(塩)とメタクリル酸(塩)とを含む形態は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0033】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)において、構成単位(III)の占める割合は、それぞれの共重合体の全構成単位中の1重量%以上であることが重要であるが、2重量%以上であることが好ましく、3重量%以上であることがより好ましく、4重量%以上であることがとりわけ好ましい。一方、上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)において、構成単位(III)としてアクリル酸(塩)由來の構造の占める割合は、それぞれの共重合体の全構成単位中の0.5重量%以上であることが好ましく、1重量%以上であることがより好ましく、2重量%

以上であることがさらに好ましく、3重量%以上であることがとりわけ好ましい。

【0034】上記共重合体(A)においては、該共重合体(A)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(A)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.2~5.0となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3~4.5がより好ましく、0.3~4.0がさらに好ましく、0.4~3.5が特に好ましく、0.4~3.0が最も好ましい。一方、上記共重合体(B)においては、該共重合体(B)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(B)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.3~6.0となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.3~5.5がより好ましく、0.3~5.0がさらに好ましく、0.4~4.5が特に好ましく、0.4~4.0が最も好ましい。さらに、上記共重合体(C)においては、該共重合体(C)中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体(C)1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が0.2~6.0となるように、各構成単位の比率を設定することが好ましい。上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)としては、0.2~5.5がより好ましく、0.2~5.0がさらに好ましく、0.3~4.5が特に好ましく、0.3~4.0が最も好ましい。

【0035】カルボキシル基のミリ当量数が大きくなるとスランプ保持性が低下傾向となり、他方、小さくなると初期の分散性が低下傾向となる。従って、上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)において、該共重合体中のカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)が上記の範囲内となるように、構成単位(III)の占める割合を設定するのが好ましい。

【0036】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)において、不飽和モノカルボン酸系単量体(c)由来のカルボキシル基を有する構成単位(III)以外に、その他のカルボキシル基をもつ構成単位を有していてもよいことから、各共重合体の上記カルボキシル基のミリ当量数は、構成単位(III)に由来するカルボキシル基に起因するとは限られない。このことをも考慮して構成単位(III)の占める割合の上限を設定することが必要である。

【0037】尚、上記各共重合体におけるカルボキシル基を未中和型に換算した該共重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)は、共重合体が塩を形成する場合を考慮したものであり、以下の様にして計算することができる。例えば、共重合体(A)において、酸の場合と塩を形成した場合の計算方法を以下に挙

げる。尚、以下の計算では、構成単位(III)由来のカルボキシル基のみを例示しているが、カルボキシル基を有するその他の構成単位を含む場合には、これもカルボキシル基のミリ当量数に含めなければならない。

【0038】(計算例1)：単量体(c)としてアクリル酸を用い、単量体(a)+単量体(b)/単量体(c)=90/10(重量%)の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体(c)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)=(0.1/72)×1000=1.39となる。

【0039】(計算例2)：単量体(c)としてアクリル酸ナトリウムを用い、単量体(a)+単量体(b)/単量体(c)=80/20(重量%)の組成比の共重合体が得られた場合、アクリル酸ナトリウムの分子量は94、アクリル酸の分子量は72であるので、単量体(c)に由来するカルボキシル基を未中和型に換算した該重合体1g当りのカルボキシル基のミリ当量数(meq/g)=(0.2×72/94)/(0.8+0.2×72/94)×72×1000=2.23となる。

尚、重合時にはアクリル酸を用い、重合後にアクリル酸に由来するカルボキシル基を水酸化ナトリウムで完全に中和した場合も、この計算例と同様となる。

【0040】尚、上記カルボキシル基のミリ当量数(meq/g)は、上記のような単量体に基づいた計算法で算出する以外に、共重合体のカルボキシル基の対イオンの種類を考慮した上で、該共重合体の酸価を測定することによって算出することもできる。

【0041】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)において、必須の構成単位を与える単量体成分以外に、その他の共重合可能な単量体(d)を用いることができる。このような単量体(d)により構成単位(IV)が形成されることになる。尚、単量体(d)由来の構成単位(IV)の占める割合は、それぞれの共重合体の全構成単位中の70重量%以下であることが好ましく、50重量%以下であることがより好ましく、30重量%以下であることがさらに好ましい。上記構成単位(IV)を与える単量体(d)は、単量体

40 (a)、単量体(b)及び単量体(c)と共に重合可能な単量体であり、例えば、下記のもの等が挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。

【0042】マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類、及びこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアルコールとのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数1~30のアミンとのハーフアミド、ジアミド

類；上記アルコールやアミンに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルキル(ポリ)アルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、ジエステル類；上記不飽和ジカルボン酸類と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル類；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート等の不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアルコールとのエステル類；炭素原子数1～30のアルコールに炭素原子数2～18のアルキレンオキシドを1～500モル付加させたアルコキシ(ポリ)アルキレングリコールと(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類とのエステル類；(ポリ)エチレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)プロピレングリコールモノメタクリレート、(ポリ)ブチレングリコールモノメタクリレート等の、(メタ)アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸類への炭素原子数2～18のアルキレンオキシドの1～500モル付加物類；マレアミド酸と炭素原子数2～18のグリコール又はこれらのグリコールの付加モル数2～500のポリアルキレングリコールとのハーフアミド類。

【0043】トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類；ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の(ポリ)アルキレングリコールジマレート類；ビニルスルホネート、(メタ)アリルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシスルホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスルホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、(メタ)アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩；メチル(メタ)アクリルアミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素原子数1～30のアミンとのアミ

ド類；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $p$ -メチルスチレン等のビニル芳香族類；1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオールモノ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アクリレート等のアルカンジオールモノ(メタ)アクリレート類；ブタジエン、イソブレン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2-クロル-1,3-ブタジエン等のジエン類。

【0044】(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアルキルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等の不飽和シアン類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の不飽和エステル類；(メタ)アクリル酸アミノエチル、(メタ)アクリル酸メチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノプロピル、(メタ)アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン等の不飽和アミン類；ジビニルベンゼン等のジビニル芳香族類；トリアリルシアヌレート等のシアヌレート類；(メタ)アリルアルコール、グリシジル(メタ)アリルエーテル等のアリル類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アリルエーテル、等のビニルエーテルあるいはアリルエーテル類；ポリジメチルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミド酸、ポリジメチルシロキサン-ビス(プロピルアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス(ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン(1-プロピル-3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス(1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシロキサン-ビス(1-プロピル-3-メタクリレート)等のシロキサン誘導体。

【0045】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)を得るには、重合開始剤を用いて上記單量体成分を共重合せねばよい。共重合は、溶液重合や塊状重合等の公知の方法で行うことができる。溶液重合は回分式でも連続式でも行うことができ、その際に使用される溶媒としては特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン化合物；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物等が挙げられるが、原料単量体及び得られる重合体の溶解性か、

ら、水及び炭素数1～4の低級アルコールよりなる群から選ばれた少なくとも1種を用いることが好ましく、その中でも水を溶媒に用いるのが、脱溶剂工程を省略できる点でさらに好ましい。

【0046】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)を製造するために水溶液重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、水溶性の重合開始剤、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；2, 2'-アゾビス-2-メチルプロピオニアミジン塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2'-アゾビス-2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、2-カルバモイルアゾイソブチロニトリル等のアゾニトリル化合物等の水溶性アゾ系開始剤等が使用され、この際、亜硫酸水素ナトリウム等のアルカリ金属亜硫酸塩、メタニ亜硫酸塩、次亜磷酸ナトリウム、モール塩等のFe(II)塩、ヒドロキシメタンスルファン酸ナトリウム二水和物、ヒドロキシルアミン塩酸塩、チオ尿素、L-アスコルビン酸(塩)、エリソルビン酸(塩)等の促進剤を併用することもできる。中でも、過酸化水素とL-アスコルビン酸(塩)等の促進剤との組み合わせが好ましい。これらのラジカル重合開始剤や促進剤はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】又、低級アルコール、芳香族若しくは脂肪族炭化水素、エステル化合物、又は、ケトン化合物を溶媒とする溶液重合を行う場合には、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等がラジカル重合開始剤として用いられる。この際アミン化合物等の促進剤を併用することもできる。さらに、水一低級アルコール混合溶媒を用いる場合には、上記の種々のラジカル重合開始剤、又は、ラジカル重合開始剤と促進剤の組み合わせの中から適宜選択して用いることができる。

【0048】さらに塊状重合を行う場合には、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ナトリウムパーオキシド等のパーオキシド；t-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のハイドロパーオキシド；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を用い、50～200℃の温度で行われる。

【0049】各単量体の反応容器への投入方法は特に限定されず、全量を反応容器に初期に一括投入する方法、全量を反応容器に分割若しくは連続投入する方法、一部を反応容器に初期に投入し、残りを反応容器に分割若しくは連続投入する方法のいずれでもよい。具体的には、単量体(a)及び/又は単量体(b)と単量体(c)の

全部を反応容器に連続投入する方法、単量体(a)及び/又は単量体(b)の一部を反応容器に初期に投入し、単量体(a)及び/又は単量体(b)の残りと単量体(c)の全部を反応容器に連続投入する方法、あるいは、単量体(a)及び/又は単量体(b)の一部と単量体(c)の一部を反応容器に初期に投入し、単量体(a)及び/又は単量体(b)の残りと単量体(c)の残りをそれぞれ反応容器に交互に数回に分けて分割投入する方法等が挙げられる。さらに、反応途中で各単量体10の反応容器への投入速度を連続的又は段階的に変えることにより各単量体の単位時間当たりの投入重量比を連続的又は段階的に変化させて、共重合体中の構成単位(I)及び/又は構成単位(II)と構成単位(III)との比率が異なる共重合体の混合物を重合反応中に合成するようにもよい。尚、ラジカル重合開始剤は反応容器に初めから仕込んでもよく、反応容器へ滴下してもよく、又目的に応じてこれらを組み合わせてもよい。

【0050】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)の分子量調整のため、連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；イソプロパノール等の第2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸、及びその塩(次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等)や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜ニチオノン酸、メタ重亜硫酸、及びその塩(亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜ニチオノン酸ナトリウム、亜ニチオノン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等)の低級酸化物及びその塩；等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。さらに、共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)の分子量調整のためには、単量体(d)として(メタ)アリルスルホン酸(塩)類等の連鎖移動性の高い単量体を用いることも有効である。

【0051】所定の分子量の共重合体を再現性よく得る40には、共重合反応を安定に進行させることが必要であることから、溶液重合する場合には、使用する溶媒の25℃における溶存酸素濃度を5 ppm以下の範囲とすることが好ましい。好ましくは0.01～4 ppmの範囲、さらに好ましくは0.01～2 ppmの範囲、最も好ましくは0.01～1 ppmの範囲である。尚、溶媒に単量体を添加後、窒素置换等を行う場合には、単量体をも含んだ系の溶存酸素濃度を上記範囲内とする。尚、溶媒の溶存酸素濃度の調整は、重合反応槽で行つてもよく、予め溶存酸素量を調整したものを用いてもよく、溶媒中の酸素を追い出す方法としては、例えば、下記の(1)

～(5)の方法が挙げられる。

(1) 溶媒を入れた密閉容器内に窒素等の不活性ガスを加圧充填後、密閉容器内の圧力を下げることで溶媒中の酸素の分圧を低くする。窒素気流下で、密閉容器内の圧力を下げてもよい。

(2) 溶媒を入れた容器内の気相部分を窒素等の不活性ガスで置換したまま液相部分を長時間激しく攪拌する。

(3) 容器内に入れた溶媒に窒素等の不活性ガスを長時間バブリングする。

(4) 溶媒を一旦沸騰させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下で冷却する。

(5) 配管の途中に静止型混合機(スタティックミキサー)を設置し、溶媒を重合反応槽に移送する配管内で窒素等の不活性ガスを混合する。

【0052】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)は、そのままでもセメント混和剤の主成分として用いられるが、取り扱い性の観点からは、水溶液状態で弱酸性以上のpH範囲に調整しておくことが好ましく、より好ましくはpH4以上、さらに好ましくはpH5以上、とりわけ好ましくはpH6以上の範囲である。一方、共重合反応をpH7以上で行ってもよいが、その場合、重合率の低下が起こると同時に、共重合性が悪くなり分散性能が低下するので、酸性から中性のpH範囲で共重合反応を行うことが好ましく、より好ましくはpH6未満、さらに好ましくはpH5.5未満、とりわけ好ましくはpH5未満の範囲である。従って、低いpHで共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してより高いpHに調整することが好ましく、好適な実施形態として具体的には、pH6未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法、pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH5以上に調整する方法、pH5未満で共重合反応を行った後にアルカリ性物質を添加してpH6以上に調整する方法等が挙げられる。pHの調整は、例えば、一価金属又は二価金属の水酸化物や炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン；等のアルカリ性物質を用いて行うことができる。又、pHを下げる必要のある場合、特に、重合の際にpHの調整が必要な場合は、リン酸、硫酸、硝酸、アルキルリン酸、アルキル硫酸、アルキルスルホン酸、(アルキル)ベンゼンスルホン酸等の酸性物質を用いてpHの調整を行うことができ、これら酸性物質の中では、pH緩衝作用がある点等からリン酸が好ましい。又、反応終了後、必要ならば濃度調整を行うこともできる。尚、上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)は、水溶液の形態でそのままセメント混和剤の主成分として使用してもよいし、あるいは、カルシウム、マグネシウム等の二価金属の水酸化物で中和して多価金属塩とした後に乾燥せたり、シリカ系微粉末等の無機粉体に担持して乾燥せたりすることにより粉体化して使用してもよい。

【0053】上記共重合体(A)、共重合体(B)及び共重合体(C)の重量平均分子量としては、ゲルパーキーションクロマトグラフィー(以下「GPC」ともいう)によるポリエチレングリコール換算で1,000～500,000が適当であるが、5,000～300,000が好ましく、10,000～150,000がより好ましい。このような重量平均分子量の範囲を選ぶことで、より高い分散性能を発揮するセメント混和剤が得られる。

10 【0054】本発明による第2のセメント混和剤の、共重合体(B)と共重合体(C)との比率(重量%)は1～99/99～1が適当であるが、3～97/97～3が好ましく、5～95/95～5がより好ましく、10～90/90～10がさらに好ましく、20～80/80～20がとりわけ好ましい。

【0055】本発明による第1のセメント混和剤において、必須成分である共重合体(A)以外に、さらに上記一般式(1)で表される不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)と上記一般式(2)で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)とを必須成分として含み、かつ、単量体(a)と単量体(b)との合計量が上記共重合体(A)に対して1～100重量%であることが好ましい。より好ましくは1.5～100重量%、さらに好ましくは2～90重量%、とりわけ好ましくは3～80重量%である。不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体

20 (a)及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)をも含有することにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。単量体(a)と単量体(b)との合計量が1重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、該不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体

30 (a)及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)は、共重合体(A)の重合に用いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体

40 (b)、即ち、共重合体(A)の構成単位(I)を導いた不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び構成単位(I I)を導いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)と同一であつてもよいし、異なっていてもよい。さらに、2種類以上の不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び/又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)を用いてもよい。

【0056】上記不飽和(ポリ)アルキレングリコールエーテル系単量体(a)及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体(b)は、共重合体(A)の製

造後に配合してもよいが、共重合体 (A) を製造する際に、原料として用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) との合計量が、共重合体 (A) に対して 1~100 重量% 残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体 (A) 以外に、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) とを、合計量として共重合体に対して 1~100 重量% 含有するセメント混和剤組成物を得ることができる。重合反応を停止する時点は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) とが、合計量として共重合体 (A) に対して 1.5~100 重量% 残留している時点がより好ましく、2~90 重量% 残留している時点がさらに好ましく、3~80 重量% 残留している時点がとりわけ好ましい。この残留する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) との合計量が 1 重量% 未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100 重量% を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、共重合体 (A) の製造後に、さらに不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を配合してもよく、配合する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) と同一であっても異なっていてもよい。

【0057】本発明による第2のセメント混和剤において、必須成分である共重合体 (B) 及び共重合体 (C) 以外に、さらに上記一般式 (1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記一般式 (2) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) とを必須成分として含み、かつ、単量体 (a) と単量体 (b) との合計量が上記共重合体 (B) と共重合体 (C) との合計量に対して 1~100 重量% であることが好ましい。より好ましくは 1.5~100 重量%、さらに好ましくは 2~90 重量%、とりわけ好ましくは 3~80 重量% である。不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) をも含有することにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。単量体 (a) と単量体 (b) との合計量が 1 重量% 未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100 重量% を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくな

一カビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100 重量% を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。尚、該不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) は、共重合体 (B) の重合に用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び共重合体 (C) の重合に用いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 、即ち、共重合体 (B) の構成単位 (I) を導いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び共重合体 (C) の構成単位 (II) を導いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) と同一であってもよいし、異なっていてもよい。さらに、2種類以上の不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を用いてもよい。

【0058】上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) は、共重合体 (B) 及び共重合体 (C) の製造後に配合してもよいが、共重合体 (B) を製造する際に、原料として用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が、共重合体 (B) に対して 1~100 重量% 残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体 (B) 以外に、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) を共重合体に対して 1~100 重量% 含有するセメント混和剤組成物を得ることができる。重合反応を停止する時点は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) が共重合体 (B) に対して 1~90 重量% 残留している時点がより好ましく、1.5~80 重量% 残留している時点がさらに好ましい。又、共重合体 (C) を製造する際に、原料として用いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) が、共重合体 (C) に対して 1~100 重量% 残留している時点で重合反応を停止することによって、共重合体 (C) 以外に、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を共重合体に対して 1~100 重量% 含有するセメント混和剤組成物を得ることができる。重合反応を停止する時点は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) が共重合体 (C) に対して 1~90 重量% 残留している時点がより好ましく、1.5~80 重量% 残留している時点がさらに好ましく、2~80 重量% 残留している時点がとりわけ好ましい。この残留する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) との合計量が 1 重量% 未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、100 重量% を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくな

い。尚、共重合体 (B) 及び／又は共重合体 (C) の製造後に、さらに不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) を配合してもよく、配合する不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) は、共重合反応の単量体成分として用いた不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 又は不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) と同一であっても異なつてもよい。

【0059】本発明による第1のセメント混和剤は、必須成分である共重合体 (A) 以外に、さらに水溶性ポリアルキレングリコール (D) を上記共重合体 (A) に対して1～50重量%含有することが好ましい。より好ましくは2～50重量%、さらに好ましくは2～40重量%、とりわけ好ましくは3～30重量%である。水溶性ポリアルキレングリコール (D) をも含有することにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。水溶性ポリアルキレングリコール (D) の含有量が1重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、50重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。

【0060】本発明による第2のセメント混和剤は、必須成分である共重合体 (B) と共重合体 (C) 以外に、さらに水溶性ポリアルキレングリコール (D) を上記共重合体 (B) と上記共重合体 (C) との合計量に対して1～50重量%含有することが好ましい。より好ましくは2～50重量%、さらに好ましくは2～40重量%、とりわけ好ましくは3～30重量%である。水溶性ポリアルキレングリコール (D) をも含有することにより、モルタルやコンクリート等のセメント組成物のワーカビリティをより向上させることができるセメント混和剤となる。水溶性ポリアルキレングリコール (D) の含有量が1重量%未満の場合には、ワーカビリティの向上効果が不十分となり好ましくなく、他方、50重量%を超える場合には、セメントに対する分散性が低下して好ましくない。

【0061】尚、水溶性ポリアルキレングリコール (D) を構成するオキシアルキレン基が、炭素原子数が2～18のオキシアルキレン基の1種又は2種以上の混合物であり、該水溶性ポリアルキレングリコールの末端基が、水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は(アルキル)フェニル基であることが好ましい。水溶性ポリアルキレングリコール (D) のオキシアルキレン基の炭素原子数としては、2～18の範囲が適当であるが、2～8の範囲が好ましく、2～4の範囲がより好ましい。さらに、水溶性ポリアルキレングリコール (D)

10

20

30

40

50

は水溶性であることが必要であることから、親水性の高い炭素原子数が2のオキシアルキレン基、即ちオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、95モル%以上がオキシエチレン基であることが最も好ましい。又、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であってもあるいは異なつてもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。又、水溶性ポリアルキレングリコール (D) の末端基は水素原子、炭素原子数1～30のアルキル基又は(アルキル)フェニル基が適当であるが、該炭素原子数としては、1～22が好ましく、1～18がより好ましく、1～12がさらに好ましく、1～4が特に好ましい。さらに、該末端基の少なくとも一方が水素原子であることが好ましく、両末端基が水素原子であることが最も好ましい。又、水溶性ポリアルキレングリコール (D) の平均分子量としては、500～200,000の範囲が好ましいが、1,000～100,000の範囲がより好ましく、2,000～50,000の範囲がさらに好ましい。

【0062】両末端基が水素原子である水溶性ポリアルキレングリコール (D) として具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンポリプロピレングリコール等が挙げられるが、水溶性ポリアルキレングリコール (D) は水溶性であることが必要であることから、親水性の高いオキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましく、50モル%以上がオキシエチレン基であることがより好ましく、90モル%以上がオキシエチレン基であることがさらに好ましく、95モル%以上がオキシエチレン基であることがとりわけ好ましい。中でもポリエチレングリコール又はポリエチレンポリプロピレングリコールが好ましく、ポリエチレングリコールが最も好ましい。又、2種類以上の水溶性ポリアルキレングリコール (D) を用いてもよい。尚、本発明の水溶性ポリアルキレングリコール (D) は、水溶性であることが必要であることから、疎水性が高くて本質的に水

不溶性である公知のオキシアルキレン系消泡剤を本発明の水溶性ポリアルキレングリコール (D) として用いることはできない。

【0063】上記水溶性ポリアルキレングリコール (D) は、上記共重合体 (A)、共重合体 (B) 及び共重合体 (C) の製造後に配合してもよいが、各共重合体を製造する際に、上記不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び／又は上記不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) と、上記不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) とを必須成分として含む単量体成分以外に、水溶性ポリアルキレングリコ

ール (D) をも含む組成物を原料として共重合反応を行うことによって、各共重合体と水溶性ポリアルキレングリコール (D) とを含有するセメント混和剤を得ることができる。

【0064】本発明で用いられる不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) は、アリルアルコール、メタリルアルコール等の不飽和アルコール類に、アルキレンオキシドを付加することによって得ることができるが、この付加反応の際に、反応系に該不飽和アルコール類以外の飽和脂肪族アルコール類 (メタノール、エタノール等) や水等の活性水素を有する化合物が存在していると、主生成物である該単量体 (a) 又は単量体 (b) 以外に、該活性水素を有する化合物を出発物質とするポリアルキレングリコールを副生成物として含む組成物が得られる。本発明では、該単量体 (a) 又は単量体 (b) の製造の際に副生するポリアルキレングリコールを除去せずに、主生成物である該単量体

(a) 又は単量体 (b) 以外にポリアルキレングリコールを副生成物として含む組成物を原料として次の共重合反応を行うことができ、この製造方法により、容易に上記各共重合体と水溶性ポリアルキレングリコール (D) とを含有するセメント混和剤を得ることができる。尚、単量体 (a) 又は単量体 (b) の製造の際に副生するポリアルキレングリコールが、両末端基が水素原子のポリアルキレングリコール、即ち、ポリエチレングリコールやポリエチレンポリプロピレングリコール等の場合には、活性水素を 2 個有する水を出発物質としていることから、該ポリアルキレングリコールの分子量は、活性水素を 1 個有する不飽和アルコール類を出発物質とする単量体 (a) 又は単量体 (b) の分子量を上回り、通常、同程度から 2 倍程度の平均分子量となる。又、各共重合体の製造後に、さらに水溶性ポリアルキレングリコール (D) を配合してもよく、配合する水溶性ポリアルキレングリコール (D) は、副生成物として含まれていた水溶性ポリアルキレングリコール (D) と同一であっても異なっていてもよい。

【0065】尚、共重合反応を行う際に用いる単量体 (a) 及び／又は単量体 (b) と水溶性ポリアルキレングリコール (D) とを含む組成物において、単量体 (a) 及び／又は単量体 (b) に対する水溶性ポリアルキレングリコール (D) の割合は 0.5～50 重量%が適当であるが、1～40 重量%が好ましく、2～30 重量%がより好ましく、2～20 重量%がさらに好ましい。特に、水溶性ポリアルキレングリコール (D) の割合が 50 重量%を超える場合には、重合反応時の単量体濃度が低下して各共重合体の分子量が低下するため、好ましくない。

【0066】本発明による第 1 のセメント混和剤は、必須成分である共重合体 (A) 以外に、さらに上記一般式

(1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記一般式 (2) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体

(b) とを必須成分として含み、かつ、単量体 (a) 及び単量体 (b) の合計量が上記共重合体 (A) に対して 1～100 重量%であり、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール (D) を上記共重合体 (A) に対して 1～50 重量%含有することにより、特に高減水率領域において、安定した分散性能を発揮して、セメント組成物の流動性を維持しつつ、ワーカビリティの向上が可能なセメント混和剤となる。

【0067】本発明による第 2 のセメント混和剤は、必須成分である共重合体 (B) 及び共重合体 (C) 以外に、さらに上記一般式 (1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) と上記一般式 (2) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) とを必須成分として含み、かつ、単量体 (a) 及び単量体 (b) の合計量が上記共重合体 (B) 及び上記共重合体 (C) の合計量に対して 1～100 重量%であり、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール (D) を上記共重合体 (B) 及び上記共重合体 (C) の合計量に対して 1～50 重量%含有することにより、特に高減水率領域において、安定した分散性能を発揮して、セメント組成物の流動性を維持しつつ、ワーカビリティの向上が可能なセメント混和剤となる。

【0068】本発明による第 1 のセメント混和剤の必須成分である共重合体 (A) 以外に、さらに上記一般式

(1) で表される不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び上記一般式 (2) で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) とを必須成分として含み、かつ、単量体 (a) 及び単量体 (b) の合計量が上記共重合体 (A) に対して 1～100 重量%であり、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール (D) を上記共重合体 (A) に対して 1～50 重量%含有する本発明のセメント混和剤を得るためにの上記共重合体 (A) の好ましい製造方法は、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体

(a)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 及び不飽和モノカルボン酸系単量体 (c) を必須成分として含む単量体成分以外に、上記水溶性ポリアルキレングリコール (D) をも含む組成物を原料として共重合反応を行ない、かつ、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a) 及び不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) の合計量が、共重合体 (A) に対して 1～100 重量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。この方法により、共重合体 (A)、不飽和 (ポリ) アルキレングリコールエーテル系単量体 (a)、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体 (b) 及び水溶性ポリアルキレングリコール (D) の 4 成分を含む組成物を得るこ

とができ、本発明のセメント混和剤を容易に得ることができる。

【0069】本発明による第2のセメント混和剤の必須成分である共重合体（B）及び共重合体（C）以外に、さらに上記一般式（1）で表される不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と上記一般式（2）で表される不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体（b）とを必須成分として含み、かつ、单量体（a）と单量体（b）との合計量が上記共重合体（B）と上記共重合体（C）との合計量に対して1～100重量%であり、さらに上記水溶性ポリアルキレングリコール（D）を上記共重合体（B）と上記共重合体（C）との合計量に対して1～50重量%含有する本発明のセメント混和剤を得るために上記共重合体（B）及び上記共重合体（C）の好ましい製造方法は、下記の通りである。即ち、共重合体（B）を製造する際に、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）と不飽和モノカルボン酸系单量体（c）とを必須成分として含む单量体成分以外に、上記水溶性ポリアルキレングリコール（D）をも含む組成物を原料として共重合反応を行ない、かつ、原料として用いた不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）が、共重合体（B）に対して1～100重量%残留している時点で重合反応を停止し、一方、共重合体（C）を製造する際に、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体（b）と不飽和モノカルボン酸系单量体（c）とを必須成分として含む单量体成分以外に、上記水溶性ポリアルキレングリコール（D）をも含む組成物を原料として共重合反応を行ない、かつ、原料として用いた不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体（b）が、共重合体（C）に対して1～100重量%残留している時点で重合反応を停止する方法である。該製造方法により得られた共重合体（B）と共重合体（C）とを組み合わせることにより、共重合体（B）、共重合体（C）、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系单量体（a）、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系单量体（b）及び水溶性ポリアルキレングリコール（D）の5成分を含む組成物を得ることができ、本発明のセメント混和剤を容易に得ることができる。

【0070】本発明のセメント混和剤は、各種水硬性材料、即ちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント混和剤とを含有し、さらに必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物の具体例としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、ブلاスター等が挙げられる。

【0071】上記水硬性組成物の中では、水硬性材料としてセメントを使用するセメント組成物が最も一般的であり、該セメント組成物は、本発明のセメント混和剤、セメント及び水を必須成分として含んでなる。このよう

なセメント組成物は、本発明の好ましい実施形態の1つである。

【0072】上記セメント組成物において使用されるセメントとしては、特に限定はない。例えば、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熱、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の1種以上を原料として製造されたセメント）等が挙げられ、さらに、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。

又、骨材としては、砂利、碎石、水碎スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジルコン質、ハイアルミニ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0073】上記セメント組成物においては、その1m<sup>3</sup>あたりの単位水量、セメント使用量及び水/セメント比には特に制限はなく、単位水量100~185kg/m<sup>3</sup>、水/セメント比(重量比)=0.1~0.7、好ましくは単位水量120~175kg/m<sup>3</sup>、使用セメント量270~800kg/m<sup>3</sup>、水/セメント比(重量比)=0.2~0.65が推奨され、貧配合~富配合まで幅広く使用可能であり、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が300kg/m<sup>3</sup>以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0074】上記セメント組成物における上記セメント混和剤の配合割合については、特に限定はないが、水硬セメントを用いるモルタルやコンクリート等に使用する場合には、本発明による第1のセメント混和剤においては共重合体(A)を固形分換算で、セメント重量の0.

0.1~5.0%、好ましくは0.02~2.0%、より好ましくは0.05~1.0%となる比率の量を添加すればよい。一方、本発明による第2のセメント混和剤においては共重合体(B)と共重合体(C)との合計で、固形分換算で、セメント重量の0.01~5.0%、好ましくは0.02~2.0%、より好ましくは0.05~1.0%となる比率の量を添加すればよい。この添加により、単位水量の低減、強度の増大、耐久性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が0.01%未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に5.0%を超える多量を使用しても、そ

の効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となる。

【0075】又、本発明のセメント混和剤は、レディーミクストコンクリート、コンクリート2次製品（プレキヤストコンクリート）用のコンクリート、遠心成形用コンクリート、振動締め固め用コンクリート、蒸気養生コンクリート、吹付けコンクリート等に有効であり、さらに、中流動コンクリート（スランプ値が22～25cmの範囲のコンクリート）、高流動コンクリート（スランプ値が25cm以上で、スランプフロー値が50～70cmの範囲のコンクリート）、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材等の高い流動性を要求されるモルタルやコシクリートにも有効である。

【0076】本発明のセメント混和剤は、さらに、公知のセメント分散剤と組み合わせて使用しても良い。併用可能な公知のセメント分散剤としては、特に限定はなく、分子中にスルホン酸基を有する各種スルホン酸系分散剤や、分子中にポリオキシアルキレン鎖とカルボキシル基とを有する各種ポリカルボン酸系分散剤が挙げられる。スルホン酸系分散剤としては、例えば、リグニンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；アミノアリールスルホン酸-フェノール-ホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系（特開平1-113419号公報参照）等が挙げられる。又、ポリカルボン酸系分散剤としては、特開平1-226757号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、及び、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特公平5-36377号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特開平4-149056号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテルとマレイン酸（塩）との共重合体；特開平5-170501号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリルスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、分子中にアミド基を有する $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和单量体からなる共重合体；特開平5-43288号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩；特公昭58-38380号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及び、これらの单量体と共重合可能な单量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル；特公昭

10

59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系单量体、（メタ）アクリル酸系单量体、及び、これらの单量体と共に重合可能な单量体からなる共重合体；特開昭62-119147号公報に記載の如くスルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要によりこれと共に重合可能な单量体からなる共重合体、又は、その塩；特開平6-271347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開平6-298555号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物等が挙げられる。これら公知のセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

20

【0077】尚、上記公知のセメント分散剤を併用する場合、本発明のセメント混和剤と公知のセメント分散剤との配合重量比は、使用する公知のセメント分散剤の種類、配合及び試験条件等の違いにより一義的には決められないが、本発明による第1のセメント混和剤においては共重合体（A）との配合重量比で、本発明による第2のセメント混和剤においては共重合体（B）と共重合体（C）との合計との配合重量比で、それぞれ固形分換算の比率として、1～99/99～1が適当であるが、5～95/95～5が好ましく、10～90/90～10がさらに好ましい。

30

【0078】さらに、本発明のセメント混和剤は、以下の（1）～（20）に例示するような他の公知のセメント添加剤（材）と組み合わせて使用することができる。

（1）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の多糖類のアルキル化又はヒドロキシアルキル化誘導体の一部又は全部の水酸基の水素原子が、炭素数8～40の炭化水素鎖を部分構造として有する疎水性置換基と、スルホン酸基又はそれらの塩を部分構造として有するイオン性親水性置換基で置換されてなる多糖誘導体；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1,3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでもよく、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、パキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醸酵によって製造される多糖類；

40

50

ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプシンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

(2) 高分子エマルジョン：(メタ)アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸、クエン酸や、これらのナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の单糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪沸化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

(4) 早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミニートシリケート等。

(5) 鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

(6) 油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(7) 脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

(8) 脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレート、天然ワックス等。

(9) オキシアルキレン系消泡剤：(ポリ)オキシエチレン(ポリ)オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素原子数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシ

アルキレン(アルキル)アリールエーテル類；2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,5-ジメチル-3-ヘキシン-2,5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類；(ポリ)オキシエチレンステアリルリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

(10) アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリプチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹼系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン油等。

(15) AE剤：樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～3

0個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種アニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル等。

(20) 膨張材；エトリンガイト系、石炭系等。

【0079】その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0080】上記セメント組成物において、セメント及び水以外の成分についての特に好適な実施形態としては、次の（1）～（7）が挙げられる。

【0081】（1）①本発明のセメント混和剤、及び、②オキシアルキレン系消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量に対して0.001～10重量%の範囲が好ましい。

【0082】（2）①本発明のセメント混和剤、及び、②材料分離低減剤の2成分を必須とする組み合わせ。材料分離低減剤としては、非イオン性セルロースエーテル類等の各種増粘剤、部分構造として炭素数4～30の炭化水素鎖からなる疎水性置換基と炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖とを有する化合物等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と、②の材料分離低減剤との配合重量比としては、10/90～99.99/0.01が好ましく、50/50～99.9/0.1がより好ましい。この組み合わせのセメント組成物は、高流動コンクリート、自己充填性コンクリート、セルフレベリング材として好適である。

【0083】（3）①本発明のセメント混和剤、②遅延剤の2成分を必須とする組み合わせ。遅延剤としては、グルコン酸（塩）、クエン酸（塩）等のオキシカルボン

酸類、グルコース等の糖類、ソルビトール等の糖アルコール類、アミノトリ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と②の遅延剤との配合重量比としては、10/90～99.9/0.1の範囲が好ましく、20/80～99/1の範囲がより好ましい。

【0084】（4）①本発明のセメント混和剤、②促進剤の2成分を必須とする組み合わせ。促進剤としては、塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム等の可溶性カルシウム塩類、塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物類、チオ硫酸塩、ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩類等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と②の促進剤との配合重量比としては、0.1/99.9～90/10の範囲が好ましく、1/99～70/30の範囲がより好ましい。

【0085】（5）①本発明のセメント混和剤、②炭素数2～18のアルキレンオキシドを平均付加モル数で2～300付加したポリオキシアルキレン鎖を有するポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体と、（メタ）アクリル酸系単量体及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体（特公昭59-18338号公報、特開平7-223852号公報、特開平9-241056号公報等参照）、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。

尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と②の共重合体との配合重量比としては、5/95～95/5の範囲が好ましく、10/90～90/10の範囲がより好ましい。尚、③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と、②の共重合体との合計量に対して0.01～10重量%の範囲が好ましい。

【0086】（6）①本発明のセメント混和剤、②分子中にスルホン酸基を有するスルホン酸系分散剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、スルホン酸系分散剤としては、リグニンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリスチレンスルホン酸塩、アミノアリールスルホン酸フェノールーホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系の分散剤等が使用可能である。尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と②のスルホン酸系分散剤との配合重量比としては、5/95～95/5の範囲が好ましく、10/90～90/10の範囲がより好ましい。

【0087】（7）①本発明のセメント混和剤、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。

尚、①のセメント混和剤中の共重合体（A）の量又は共重合体（B）と共重合体（C）との合計量と②のリグニンスルホン酸塩との配合重量比としては、5/95~95/5の範囲が好ましく、10/90~90/10の範囲がより好ましい。

## 【0088】

【実施例】以下に実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、「部」は重量部を表すものとする。

【0089】製造例において、不飽和（ポリ）アルキレングリコールエーテル系単量体の製造時に副生するポリアルキレングリコールの生成量は、下記の条件で測定した。

【0090】<ポリアルキレングリコールの生成量の測定条件>

機種：島津製作所社 LC-10

検出器：示差屈折計（RI）検出器（HITACHI 3350 RI MONITOR）

溶離液：種類 イオン交換水

流量 1.5 ml/分

カラム：種類 昭和電工（株）製、「Shodex GF-310」4.6×300 mm

温度 40°C

製造例において、各単量体の反応率及び得られた共重合体の重量平均分子量は、下記の条件で測定した。

【0091】<各原料単量体の反応率測定条件>

機種：日本分光社 B orwin

検出器：示差屈折計（RI）検出器（HITACHI 3350 RI MONITOR）

溶離液：種類 アセトニトリル/0.1%りん酸イオン交換水溶液=50/50 (v o 1%)

流量 1.0 ml/分

カラム：種類 東ソー（株）製、「ODS-120T」+「ODS-80Ts」各 4.6×250 mm

温度 40°C

<共重合体の重量平均分子量測定条件>

機種：Waters LCM1

検出器：示差屈折計（RI）検出器（Waters 410）

溶離液：種類 アセトニトリル/0.05M酢酸ナトリウムイオン交換水溶液=40/60 (v o 1%)、酢酸でpH 6.0に調整

流量 0.6 ml/分

カラム：種類 東ソー（株）製、「TSK-GEL G 4000 SWXL」+「G 3000 SWXL」+「G 2000 SWXL」+「GUARD COLUMN」各 7.8×300 mm、6.0×40 mm

温度 40°C

10 検量線：ポリエチレングリコール基準

<製造例1>温度計、攪拌機、窒素及びアルキレンオキシド導入管を備えたステンレス製高圧反応器に不飽和アルコールとしてメタリルアルコール（2-メチル-2-プロペニ-1-オール）98.2部、付加反応触媒として水酸化ナトリウム3.5部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で150°Cまで加熱した。そして、安全圧下で150°Cを保持したままエチレンオキシド627.9部を反応器内に導入し、アルキレンオキシド付加反応が完結するまでその温度を保持して反応を終了した。

得られた反応生成物（以下、M-1と称す。）は、メタリルアルコールに平均10モルのエチレンオキシドが付加した不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（以下、MAL-10と称す。）とともに、副生成物として水溶性ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール）を含むものであり、ポリエチレングリコールの生成量は、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対して4.0%であった。

【0092】<製造例2~4>不飽和アルコール、付加反応触媒である水酸化ナトリウム、アルキレンオキシドの種類及び使用量を表1に示すように変更したこと以外は製造例1と同様にして、不飽和アルコールへのアルキレンオキシド付加反応を行ない、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体と水溶性ポリアルキレングリコールとを含む反応生成物（M-2）～（M-4）を得た。尚、アルキレンオキシド付加反応は全て150°Cで行なった。得られた反応生成物における不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体に対する副生ポリアルキレングリコール生成量は表1に示す。

30 【0093】

40 【表1】

製造例	反応生成物略号	不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体略号	不飽和アルコール		エチレンオキシド	水酸化ナトリウム	副生ポリアルキレングリコール	
			種類	使用量(部)			使用量(部)	種類
1	M-1	MAL-10	メタリルアルコール	982	6279	10	3.5	ポリエチレングリコール
2	M-2	MAL-100	メタリルアルコール	98	6390	100	3.1	ポリエチレングリコール
3	M-3	AL-25	アリルアルコール	316	6145	25	3.1	ポリエチレングリコール
4	M-4	AL-75	アリルアルコール	105	6195	75	3.1	ポリエチレングリコール

【0094】<製造例5－共重合体（A-1）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水315

部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）として製造例1で得られた反応生成物（M-1）

50 170.1部（MAL-10を163.6部、ポリエチ

レンジリコールを6.5部含有)及び不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)として製造例2で得られた反応生成物(M-2)319.2部(MAL-100を300.0部、ポリエチレンジリコールを19.2部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.855部とイオン交換水16.24部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸62.7部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水21.03部にL-アスコルビン酸1.107部及び3-メルカプトプロピオン酸2.669部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明の共重合体(A)に相当する共重合体(A-1)を含む重合体水溶液を得た。又、MAL-10、MAL-100及びアクリル酸の残存量を液体クロマトグラフィー(LC)により測定し、重合率を求めたところ、MAL-10の重合率は97.1%、MAL-100の重合率は95.5%、アクリル酸の重合率は98.5%であった。従って、共重合組成比はMAL-10/MAL-100/アクリル酸=31.3/56.5/12.2(重量%)=25.2/5.2/69.6(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量=1.69(meq/g)であった。尚、共重合体(A-1)の重量平均分子量は26,700、中和型共重合体に対するMAL-10とMAL-100との合計の含有量は3.5(%)、中和型共重合体に対する水溶性ポリアルキレンジリコール(ポリエチレンジリコール)の含有量は4.9(%)であった。

【0095】<製造例6-共重合体(A-2)の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水140部、不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(a)として製造例1で得られた反応生成物(M-1)170.1部(MAL-10を163.6部、ポリエチレンジリコールを6.5部含有)及び不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)として製造例2で得られた反応生成物(M-2)319.2部(MAL-100を300.0部、ポリエチレンジリコールを19.2部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.829部とイオン交換水15.76部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸41.8部とメタクリル酸21.7部とを反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水20.40部にL-アスコルビン酸1.074部及び3-メルカプトプロピオン酸

1.295部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は75%であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明の共重合体(A-2)を含む重合体水溶液を得た。

【0096】<製造例7-共重合体(A-3)の製造> 10 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水315部、不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(a)として製造例1で得られた反応生成物(M-1)178.3部(MAL-10を171.4部、ポリエチレンジリコールを6.9部含有)及び不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)として製造例2で得られた反応生成物(M-2)319.2部(MAL-100を300.0部、ポリエチレンジリコールを19.2部含有)を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を65℃に保った状態で、過酸化水素0.977部とイオン交換水18.56部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸65.7部と2-ヒドロキシエチルアクリレート14.3部とを反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水24.04部にL-アスコルビン酸1.265部及び3-メルカプトプロピオン酸3.051部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は60%であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明の共重合体(A)に相当する共重合体(A-3)を含む重合体水溶液を得た。

【0097】<製造例8-共重合体(A-4)の製造> 20 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水192部、不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(a)として製造例3で得られた反応生成物(M-3)167.4部(AL-25を163.6部、ポリエチレンジリコールを3.8部含有)及び不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)として製造例4で得られた反応生成物(M-4)309.6部(AL-75を300.0部、ポリエチレンジリコールを9.6部含有)を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を80℃に保った状態で、過酸化水素2.995部とイオン交換水11.98部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸62.7部を反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水21.9部にL-アスコルビン酸3.879部及び3-メルカ

30

40

50

ブトプロピオン酸 0.818 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 70% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（A）に相当する共重合体（A-4）を含む重合体水溶液を得た。

【0098】<製造例 9-共重合体（B-1）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 270 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）として製造例 1 で得られた反応生成物（M-1）416.0 部（MAL-10 を 400.0 部、ポリエチレングリコールを 16.0 部含有）を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を 65℃に保った状態で、過酸化水素 1.445 部とイオン交換水 27.46 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 9.6.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 35.56 部に L-アスコルビン酸 1.871 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 3.384 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 60% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（B）に相当する共重合体（B-1）を含む重合体水溶液を得た。

【0099】<製造例 10-共重合体（B-2）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1.61 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（a）として製造例 3 で得られた反応生成物（M-3）409.2 部（AL-25 を 400.0 部、ポリエチレングリコールを 9.2 部含有）を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を 80℃に保った状態で、過酸化水素 3.833 部とイオン交換水 15.33 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 7.6.6 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 28.13 部に L-アスコルビン酸 4.964 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.748 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 70% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（B）に相当する共重合体（B-2）を得た。

40  
を含む重合体水溶液を得た。

【0100】<製造例 11-共重合体（C-1）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1.61 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（b）として製造例 2 で得られた反応生成物（M-2）425.6 部（MAL-100 を 400.0 部、ポリエチレングリコールを 25.6 部含有）を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を 65℃に保った状態で、過酸化水素 0.474 部とイオン交換水 9.01 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 4.3.8 部を反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 11.67 部に L-アスコルビン酸 0.614 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 2.221 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 60% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（C）に相当する共重合体（C-1）を含む重合体水溶液を得た。

【0101】<製造例 12-共重合体（C-2）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1.29 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（b）として製造例 2 で得られた反応生成物（M-2）425.6 部（MAL-100 を 400.0 部、ポリエチレングリコールを 25.6 部含有）を仕込み、65℃に昇温した。反応容器を 65℃に保った状態で、過酸化水素 0.453 部とイオン交換水 8.60 部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸 2.6.3 部とメタクリル酸 1.8.2 部とを反応容器内に 3 時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水 11.14 部に L-アスコルビン酸 0.586 部及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.707 部を溶解させた水溶液を 3.5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 65℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度（全単量体成分の全原料に対する重量%濃度）は 75% であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液を pH 7 に中和し、本発明の共重合体（C）に相当する共重合体（C-2）を含む重合体水溶液を得た。

【0102】<製造例 13-共重合体（C-3）の製造> 温度計、攪拌機、滴下ロート、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、イオン交換水 1.70 部、不飽和ポリアルキレングリコールエーテル系単量体（b）として製造例 4 で得られた反応生成物（M-4）412.8 部（AL-75 を 400.0 部、ポリエチレ

シグリコールを12.8部含有)を仕込み、80℃に昇温した。反応容器を80℃に保った状態で、過酸化水素2.302部とイオン交換水9.21部とからなる過酸化水素水溶液を添加した。次いで、アクリル酸45.1部と2-ヒドロキシエチルアクリレート11.8部とを反応容器内に3時間かけて滴下し、それと同時に、イオン交換水16.89部にL-アスコルビン酸2.981部及び3-メルカプトプロピオン酸0.898部を溶解させた水溶液を3.5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持した後、重合反応を終了した。尚、重合成分濃度(全単量体成分の全原料に対する重量%濃度)は70%であった。その後、酸性の反応溶液を重合反応温度以下の温度で水酸化ナトリウム水溶液を用いて反応溶液をpH7に中和し、本発明の共重合体(C)に相当する共重合体(C-3)を含む重合体水溶液を得た。

【0103】各製造例における、各原料単量体の反応率(%)及び得られた重合体水溶液に含まれる共重合体の分析結果[未中和型共重合体換算の共重合組成比(重量

製造例 合 成 体 略 号	各単量体の反応率(%)		共重合組成比(重量%)		AO体由 来構成單 位(モ ル%)	未中和型 換算カルボ ン酸量 (meq/g)	重量平均 分子量	AO体含 有量(%) *1	ポリアルキ レンジリコ ール含有量 (%) *2
	AO体1/AO体2/AA/その他	AO体1/AO体2/AA/その他	AO体1/AO体2/AA/その他	AO体1/AO体2/AA/その他					
5 A-1	97.0/95.5/98.5/0.0		31.3/56.5/12.2/0.0		30.4	1.69	28700	3.5	4.9
6 A-2	94.6/90.3/97.5/MAA 97.0		31.7/55.6/8.4/MAA 4.3		30.9	1.68	38500	7.5	5.1
7 A-3	96.7/95.2/98.3/HEA 98.0		31.3/53.9/12.2/HEA 2.6		27.6	1.69	28500	3.7	4.7
8 A-4	88.8/61.3/97.6/0.0		30.8/51.9/17.3/0.0		14.9	2.40	29300	45.7	3.6
9 B-1	98.0/0.0/99.0/0.0		80.4/0.0/19.6/0.0		38.5	2.73	18500	1.8	3.1
10 B-2	70.2/0.0/98.0/0.0		78.9/0.0/21.1/0.0		18.9	2.93	20600	31.5	2.4
11 C-1	0.0/92.6/94.8/0.0		0.0/89.9/10.1/0.0		12.6	1.40	30900	7.0	6.0
12 C-2	0.0/81.3/96.5/MAA 96.1		0.0/88.4/6.9/MAA 4.7		11.8	1.51	40200	19.7	6.7
13 C-3	0.0/55.0/97.0/HEA 98.0		0.0/76.9/18.9/HEA 4.2		7.1	2.63	33800	59.5	4.2

注: \*1および\*2は、いずれも中和型共重合体に対する含有量である。

【0106】<モルタル試験>本発明のセメント混和剤の重合体水溶液と、比較となるセメント混和剤の重合体水溶液をそれぞれ添加したモルタルを調製し、モルタル試験を行った。

【0107】モルタル試験はいずれも25℃に調温した材料を用いて25℃雰囲気下で行い、試験に使用した材料及びモルタル配合は、太平洋セメント製普通ポルトランドセメント800g、豊浦標準砂400g、本発明のあるいは比較となるセメント混和剤を含むイオン交換水200gである。尚、各共重合体を含む重合体水溶液中の固形分[不揮発成分]は、上記製造例で得られた重合体水溶液を適量計量して130℃で加熱乾燥することにより揮発成分を除去して測定し、セメントと配合する際に所定量の固形分[不揮発成分]が含まれるように重合体水溶液を計量して使用した。各セメント混和剤の添加量(セメントに対する固形分の重量%)は表3に示す。尚、表中の添加量を示す欄において、「(A)(固形分)」は、共重合体(A)を含む重合体水溶液中の共重合体(A)以外の不揮発性の成分、即ち、不揮発性の未反応の単量体及び水溶性ポリアルキレンジリコールをも

%)、不飽和(ポリ)アルキレンジリコールエーテル系単量体由来の構成単位量(モル%)、未中和型共重合体換算のカルボン酸量(meq/g)、重量平均分子量、中和型共重合体に対する不飽和(ポリ)アルキレンジリコールエーテル系単量体(a)と不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)との合計の含有量(%)、中和型共重合体に対するポリアルキレンジリコールの含有量(%)】を表2に示す。

【0104】尚、表2においては、下記の略号を用いた。

AO体1: 不飽和(ポリ)アルキレンジリコールエーテル系単量体(a)

AO体2: 不飽和ポリアルキレンジリコールエーテル系単量体(b)

AA: アクリル酸

MAA: メタクリル酸

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート

【0105】

【表2】

含む固形分[不揮発成分]量に相当し、「(A)(重合体)」は、共重合体(A)のみの固形分[不揮発成分]量に相当する。共重合体(B)に関する「(B)(固形分)」及び「(B)(重合体)」、共重合体(C)に関する「(C)(固形分)」及び「(C)(重合体)」も共重合体(A)の場合と同じ内容である。又、表中の共重合体(B)と共重合体(C)との配合比は、上記「(B)(重合体)」と「(C)(重合体)」の重量比を示す。

40 (1) モルタルフロー値の経時変化の測定

モルタルはホバート型モルタルミキサー(型番N-50、ホバート社製)でセメントと砂のみを30秒間低速で空練りした後、上記セメント混和剤を含むイオン交換水を添加して5分間中速で混練することにより調製した。尚、モルタル均一時間は目視でモルタルが均一状態になった時間をモルタル均一時間とした。得られたモルタルを水平なテーブルに置かれた内径と高さが共に55mmの中空円筒に摺り切りまで充填し、混練開始7分後にこの円筒を静かに垂直に持ち上げた後にテーブルに広がったモルタルの長径と短径を測定し、その平均値をモ

ルタルフロー値とした。以後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置後、上と同様の操作を繰り返し、モルタルフロー値の経時変化を測定した。結果を表3に示す。

(2) 凝結試験

区分	配合	添加量(wt%)						配合比(%)		フロー値(mm)					混練時間(秒)	硬化時間(時間)	
		(A) (固形 分)	(A) (重合 体)	(B) (固形 分)	(B) (重合 体)	(C) (固形 分)	(C) (重合 体)	(重合 体) 合計	(B) (重合 体)	(C) (重合 体)	直後	30 分後	60 分後	90 分後	120 分後		
実施例1	A-1	0.30	0.277	-	-	-	-	0.277	-	-	178	165	152	140	127	30	10
実施例2	A-2	0.30	0.268	-	-	-	-	0.266	-	-	172	163	153	142	130	40	9.5
実施例3	A-3	0.30	0.277	-	-	-	-	0.277	-	-	174	161	147	134	120	30	10
実施例4	A-4	0.50	0.335	-	-	-	-	0.335	-	-	170	158	143	128	114	30	12.8
実施例5	B-1+C-1	-	-	0.20	0.191	0.20	0.177	0.368	51.9	48.1	172	167	160	150	135	40	13
実施例6	B-1+C-2	-	-	0.20	0.191	0.25	0.198	0.389	49.1	50.9	172	170	165	155	140	40	13.5
実施例7	B-2+C-3	-	-	0.30	0.224	0.30	0.183	0.407	55.0	45.0	170	164	154	142	128	40	14.3
比較例1	B-1	-	-	0.45	0.430	-	-	0.430	-	-	175	185	190	187	180	70	16.5
比較例2	C-1	-	-	-	-	0.25	0.221	0.221	-	-	173	160	143	125	98	30	8.5
比較例3	C-2	-	-	-	-	0.30	0.237	0.237	-	-	177	162	145	128	102	40	9
比較例4	B-2	-	-	0.60	0.448	-	-	0.448	-	-	170	182	187	183	172	70	18
比較例5	C-3	-	-	-	-	0.40	0.244	0.244	-	-	178	161	142	120	95	40	13

【0109】表3から、比較となるセメント混和剤を添加したモルタルは、モルタルフロー値の経時変化が大きく経時による流動性の低下が著しい(比較例2、3、5)か、モルタル均一時間が長く混練性が悪い上に凝結時間が長く硬化遅延性が大きい(比較例1、4)かのいずれかであるのに対し、本発明のセメント混和剤を添加したモルタルは、120分後でもフロー値の低下が顕著に抑えられていて優れた流動保持性を示し、かつ優れたモルタルの混練性を有し、さらに硬化遅延性の小さいこ

(1) の方法で調製したモルタルを用い、JIS-R5201に準拠して行った。結果を表3に示す。

【0108】

【表3】

とがわかる。

【0110】

【発明の効果】本発明のセメント混和剤は、特に高減水率領域において優れた分散性能と優れたモルタル及びコンクリートの混練性を有し、さらに硬化遅延性が小さいことから、本発明のセメント混和剤を配合したセメント組成物は、優れた流動性及び短い硬化時間を有し、コンクリート製品の生産性の向上や工期の短縮が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7  
識別記号  
C08F216/18  
220/02  
ZAB

F I  
C08F216/18  
220/02  
ZAB

参考コード (参考)

(72) 発明者 恩田 義幸  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式  
会社日本触媒内

F ターム(参考) 4G012 PB16 PB28 PB36  
4J100 AE18Q AE18R AJ01P AJ02P  
BA08Q BA08R CA04 CA05  
JA67

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**